

© WPI / DERWENT

T1 - Suspended solids separation from hard-wood sulphite pulp waste liquor - by adjusting pH of waste liquor to weakly acidic and adding polyacrylamide anionic flocculant
AB - J53058002 Suspended substance in hard-wood sulphite pulp waste liquor are removed by (1) adjusting the pH of the waste liquor at 2.5-5 (pref. by neutralising with CaCO_3); and (2) adding 1-50 ppm of polyacrylamide-based anionic flocculant to the waste liquor maintained at 30-70 degrees to effect sedimentation of the flocculated suspended substances.

- Digestion of hard-wood chips with aq. sulphite salt soln. gives the waste liquor contg. as the main ingredients, ligninsulphonic acid accompanied by sugars, sulphonate of sugars, etc. The waste liquor show pH of 1-2 because of the presence of M_2SO_3 . By addn. of CaCO_3 , Ca(OH)_2 , or NaOH , etc., the pH is raised up to 2.5-5. A pH >5 causes pptn. of useful ligninsulphonate. After adjusting pH, the flocculant is added at 30-70 degrees C. The anion-active polyacrylamide-based flocculant effects flocculation of impurities, without causing pptn. of ligninsulphonate.

- Suspended impurities characteristic to hard-woods (e.g. eucalyptus, acacia, etc.) are removed without causing pptn. of useful substances such as ligninsulphonic acid and sugars.

PR - JP19760132475 19761105

PN - JP53058002 A 19780525 DW197827 000pp

- JP53036042B B 19780930 DW197843 000pp

PA - (SAOK) SANYO KOKUSAKU PULP CO

IC - C02C5/02 ; D21C11/02

MC - A04-D04A A12-M01 A12-W11E D04-B04 D04-B09 F05-A02C

KS - 0231 0619 2710 2733

AN - 1978-48300A [27]

公開特許公報

昭53—58002

51 Int. Cl.²
D 21 C 11 02
C 02 C 5 02

識別記号

52 日本分類
39 A 439

庁内整理番号
6365—47

43 公開 昭和53年(1978)5月25日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

54 広葉樹亜硫酸パルプ排液中の懸濁物質除去方法

21 特 願 昭51—132475
22 出 願 昭51(1976)11月5日
72 発 明 者 兼安睦
江津市江津町1280番地
同 八代海
江津市江津町1280番地
同 木下和俊

江津市江津町1280番地
72 発 明 者 小熊武
江津市江津町1280番地
同 森谷信夫
江津市江津町1280番地
71 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目4
番5号
74 代 理 人 弁理士 野間忠夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

広葉樹亜硫酸パルプ排液中の懸濁物質除去方法

2. 特許請求の範囲

- 1 懸濁物質を含んでいる広葉樹材亜硫酸パルプ排液のpHを2.5～5に調整し温度を30～70℃の範囲内に保持して該排液にポリアクリルアミド系アニオン性凝集剤を添加し懸濁物質を沈降除去せしめることを特徴とする広葉樹亜硫酸パルプ排液中の懸濁物質除去方法。
- 2 中和剤として石灰石を使用する特許請求の範囲第1項記載の広葉樹亜硫酸パルプ排液中の懸濁物質除去方法。
- 3 凝集剤添加量が広葉樹亜硫酸パルプ排液に対し1～50 ppmである特許請求の範囲第1項記載の広葉樹亜硫酸パルプ排液中の懸濁物質除去方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は広葉樹材(以下、L材と略記する)を

原料として亜硫酸塩法によつて蒸解した場合に発生するパルプ排液中の懸濁物質を除去する方法に関するものである。

更に詳述すると、広葉樹材亜硫酸パルプ排液(以下、L—SSLと略記する)のpHを中和剤を用いて2.5～5に調整し、この液の温度を30～70℃の範囲内に保持しながら該液にポリアクリルアミド系のアニオン性凝集剤を添加し生成されて来るフロックを沈降させてから上澄液を分別する方法に関し、更に引続いて上澄液を戸過することにより一層清澄な液を得ることができる。

現在、亜硫酸パルプ製造において木材チップを亜硫酸塩より成る蒸解液によつて蒸解した場合の排液は公害問題が甚しいのでその儘の状態で公共用水中へ流出させることは不可能である。故に排液の大部分は固形分濃度が50重量%程度になるまで濃縮して後、燃料としてボイラーで燃焼し熱として利用しており、また一部ではリグニン製品として利用されている。

近年、パルプ工業においては国内木材の不足が

らチップ資源を外国からの輸入木材に頼る様になつて来てゐる。その結果、従来の国内材の場合には想像もされなかつた木材からの不純物、例えばユーカリ材中のエラグ酸類、アカシヤ材中のタンニン類などが木材中の成分として含有されて来る様になつて来た。

上記の様な特殊成分を含んでいる木材を亜硫酸塩蒸解を行なうとパルプ製造工程上に種々のトラブルを発生する。例えばパイプ類にスケールが付着したり、SSL濃縮工程においてスケールトラブルを発生したり、更にL-SSLからリグニン製品を製造する際にも品質面に悪影響を与えるなどの欠点が生じる。

また我が国の亜硫酸パルプ製造工場においてはSSL中に含まれている糖類を利用してトルラ酵母を培養し、飼料用酵母やリグニンを製造しているが、この時の培養阻害物質として上記特殊成分が作用することもあり、L-SSL中に含まれている特殊成分を取り除くことが極めて重要な事項であることが判つた。

(3)

ては未だ認められていない。

また最近SSLに消石灰を加えて生成される塩基性リグニンスルホン酸の沈降助剤としてアニオン性ポリアクリルアミドを利用することが特開昭48-54201号公開公報に開示されているが、この場合はSSL中の塩基性リグニンスルホン酸の沈降を目的としているのである。

本発明はL-SSL中のリグニンスルホン酸および糖類はその儘L-SSL中に残留せしめながら懸濁物質のみをアニオン性ポリアクリルアミドを用いることによつて液のpH、温度を特定数値に調整することによつて除去することを可能ならしめた点に特徴を有するものである。

次に本発明を更に詳細に説明する。

L-SSLとは広葉樹材から作られたパルプ製造用チップを亜硫酸塩溶液で蒸解した際の蒸解排液を言うのであつて、その主成分はリグニンスルホン酸であり、その他に糖類、糖スルホン酸類、酢酸、亜硫酸などを含有している。このL-SSLは亜硫酸を含んでいるのでpHが1~2と低い。本発

(5)

本発明者らは先づ外国材について種々検討を重ねた結果、上記の特殊成分をL-SSL中から固形分として除去するという本発明を完成したのであるが、更に研究を重ねた結果、本発明を拡大して応用することによりL-SSLを利用する方面でも大なる貢献をすることが明らかになつたのである。

紙パルプ工場の排水処理法としてポリアクリルアミドなどの高分子物質を添加して大きなフロックを形成させて沈降または分別する方法が報告されているが、元来懸濁物質や溶解CODは大部分が陰イオンに帯電しているので塩化第二鉄などの多価金属塩やカチオン系高分子凝集剤が用いられる旨を「色材協会誌」46, (6), 365-369, '73に記載されている。また多価金属塩とアニオン系ポリアクリルアミドとの併用について特公昭48-38322号公報、特開昭47-5819号公開公報に開示がある。しかしこれらの技術は希薄なパルプ排水中のCODとか懸濁物質を除去することを目的としているものであり、ポリアクリルアミド系アニオン凝集剤を単独で使用するものの効果につい

(4)

明による処理を行なうには先づ中和を行なつてpHを2.5~5の範囲内に調整することが必要である。この場合に用いる中和剤としては石灰石、生石灰などのカルシウム塩、苛性ソーダなどが使用可能ではあるが工業的には安価である石灰石が最も適している。L-SSLを中和して行くとpHが上昇するに従つて沈殿物が生成して来るのであるが、特にこの沈殿除去を行なう必要はない。pHが2.5以下の場合にはアニオン系凝集剤を添加した際のフロック形成が不充分となり、固形分の除去が不完全となる。さりとてpHを5以上にするとL-SSL中から除去する必要のないリグニンスルホン酸まで沈殿させるので好ましくない。

次にpHを2.5~5に調整したL-SSLは凝集剤の効果を最高ならしめるために30~50℃に調節する。30℃以下あるいは70℃以上ではフロックの生成が悪くなる。

pHを2.5~5とし温度を30~70℃に調整したL-SSLにポリアクリルアミド系アニオン性凝集剤を添加してL-SSL中に含まれている特殊成

(6)

分を懸濁物質としてフロック化して下ることが本発明の特徴の一つである。

本発明に使用するポリアクリルアミド系アニオン凝集剤としては商品名サンポリー 305, A-510, A-520, A-530, A-731 (何れも三共化成社製)、商品名ハイモロック A-8, CP, OK-107, OK-207, OK-307, SS-100, SS-120, SS-1600 (何れも協立有機工業研究所製)、商品名クリフロック PA-341, PA-312, PA-322 (何れも栗田工業社製)、商品名サンフロック AH-200P, AA-300P (何れも三洋化成社製)、商品名リユーフロック N-310 (大日本インキ社製) などが挙げられる。

一般に L-SSL にカチオン系凝集剤を添加すると L-SSL 中のリグニンスルホン酸がアニオンであるので両者が反応して中和凝集を起こし、カチオン系凝集剤の添加量を多くすればする程リグニンスルホン酸が沈殿して来る。

本発明はリグニン区分を沈殿除去することなく、L-SSL 中に含まれている工程トラブル発生源と

なる懸濁物質のみを除去する方法について種々検討した結果、ポリアクリルアミド系のアニオン性凝集剤を pH と温度とを所定条件に調整した L-SSL に対して 1~50 ppm を添加することによつて L-SSL 中の懸濁物質をフロック化し静置によつて簡単に沈降分別できるとの新らしい知見に基づいたものである。この沈殿物はゴム状になつている場合もある。

凝集剤添加量は 1 ppm 未満ではフロック形成が不充分であるし、また 50 ppm を超えると凝集力が弱くなる傾向がある。

上記の様にして得られた上澄液はその儘でもスケールトラブルや降付の培養阻害などの様な従来嫌忌されていたトラブルを全く起こさなくなつたが、更に L-SSL 中のリグニンや糖類を抽出し機とする時にはこの上澄液を通過すると、より好ましい結果が得られる。

以下、実施例をもつて本発明を説明する。

実施例 1

L-SSL (固形分 11 重量% pH 1.8) 50 L を石灰

(7)

石の塔に通し pH 4 にまで中和し中和液とした。

この中和液の温度を 50℃ とし、之にクリフロック PA-322 (商品名、栗田工業社製、ポリアクリルアミド系凝集剤) の 0.1% 溶液を 20 ppm になるように添加し 10 分間攪拌後、30℃ にまで冷却し静置し、生成したフロックを沈降させた。この上澄液を採ると、L-SSL を pH 4 にした時 390 ppm あつた懸濁物質が 0.5 ppm にまで減少した。なおこの液を利用してトルラ酵母を培養した時、原液の L-SSL を中和しただけの場合に生じた培養阻害が無くなり、正常な生育状態を示した。

実施例 2

L-SSL (pH 1.8) 50 L を生石灰にて pH 3.5 とし、中和液を得た。

中和液の温度を 40℃ にした後、アニオン凝集剤リユーフロック N-310 の 0.1% 溶液を 15 ppm になるように添加し、10 分間攪拌後、静置して生成したフロックを沈降させた。

この上澄液と亜硫酸パルプ排液の pH を 3.5 にした中和液との固形分を比較すると、上澄液の固形

(8)

(9)

分は 1 ppm であるのに対して、中和液は 530 ppm で大きな消濁効果があることが判つた。

特許出願人 山陽国策パルプ株式会社
代 理 人 弁理士 野 間 忠 夫
弁理士 野 間 忠 之



手 続 補 正 書

昭和51年12月29日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 51 - 132475 号

2. 発明の名称

広葉樹胚組織パルプ析出中の悪濁物質除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出版人

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 尾 田 源 行

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内1-4-5

永楽ビル 234号室 電話 214-2861番 (代)

氏 名 (6483) 弁護士 野 間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁護士 野 間 忠 之

5. 自 発 訂 正

(1)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中の下記諸点を補正致します。

(1) オ3頁オ2行目

「来てゐる。」とあるを

「来ている。」と補正致します。

(2) オ5頁オ1行目

「未だ認められていない。」とあるを

「いまだ認められていない。」と補正致します。

(3) オ7頁オ1行目

「フロック化して下うこと」とあるを

「フロック化してしまうこと」と補正致します。

(4) オ8頁オ10行目

「また50ppmを超え」とあるを

「また50ppmを超え」と補正致します。

(2)